# Beiträge zur Kenntniss

der

# Säuren des Naphtalins.

*Inaugural-Dissertation*

zur Erlangung

der

**Doctorwürde in der Naturwissenschaft**

an der

Universität Tübingen

vorgelegt

von

**Martin Stumpf**

aus Frankfurt a. O.

*Tübingen,*

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1876.

# Beiträge zur Kenntniss

der

# Säuren des Naphtalins.

---

*Inaugural-Dissertation*

zur Erlangung

der

**Doctorwürde in der Naturwissenschaft**

an der

Universität Tübingen

vorgelegt

von

**Martin Stumpf**

aus Frankfurt a. O.

---

*Tübingen,*

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1876.

Seinen ehemaligen Commilitonen

Dr. August Pagel

und

Dr. Carl Goslich

aus Freundschaft

gewidmet

vom

*Verfasser.*

Vorliegende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, welchen er mir hierbei zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Der bei der trockenen Destillation der Steinkohlen behufs der Gaserzeugung in reichlicher Menge sich bildende Steinkohlentheer ist ein Gemisch von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen mit Säuren, Basen und asphaltbildenden Bestandtheilen in wechselnden Verhältnissen.

Das Naphtalin ist ein bei 218° siedender, fester Kohlenwasserstoff, der zuerst 1820 von Garden daraus abgeschieden wurde.

Zur Gewinnung des Naphtalins unterwirft man die zwischen 180—220° übergehenden Destillate des Theers der fraktionirten Destillation und erhält in gut gekühlten Vorlagen den Kohlenwasserstoff in blättrigen Krystallen. Dieses rohe Naphtalin wird durch Pressen vom anhängenden Öle befreit und durch Destillation oder Sublimation rein erhalten.

Naphtalin ist ein stetiges Zersetzungsprodukt hoch constituirter organischer Körper in der Rothgluth, indessen auch Körper, die verhältnissmässig reich an Wasserstoff sind, wie Essigsäure, Weingeist liefern Naphtalin, wenn man deren Dämpfe durch rothglühende Röhren treibt.

Berthelot [1]) wies in seiner Arbeit über die Synthese der Kohlenwasserstoffe das Naphtalin als stetiges Condensationsprodukt des Acetylens neben Benzol ($C_6H_6$ Triacethylen), Styrolen etc. nach und ihm besonders verdanken wir die Kenntniss der zur Bildung von Naphtalin nothwendigen Bedingungen. Er zeigte, dass, so oft Acetylen oder Äthylen auf Benzol bei höherer Temperatur einwirkt, Naphtalin das jedesmalige Endprodukt dieser Reaction ist.

Obige Bedingungen sind bei der Destillation der Steinkohlen reichlich erfüllt und ist uns somit das massenweise Auftreten des Naphtalins im Theer vollkommen erklärlich.

Erlenmeyer [2]) erklärt sich die Bildung des Naphtalins in der Art, dass neben dem Benzol, dem Triacetylen $C_6H_6$, auch das unbekannte Biacetylen $C_4H_4$ entstehe, das sich aber sofort mit dem Benzol unter Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff zu Naphtalin vereinige.

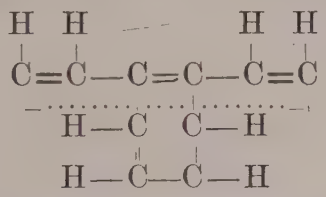
Über die Constitution desselben war man lange im Unklaren, erst die Oxydationsprodukte liessen auf dieselbe Schlüsse ziehen.

1836 oxydirte Laurent [3]) Naphtalin und

1) Annalen der Chem. 141, S. 173.
2) Annalen 137, S. 345.
3) Journal für pr. Chem. 8, S. 13.

dessen Chlorsubstitute und entdeckte die Phtalsäure. Marignac [1]) destillirte dieselbe mit überschüssigem Kali und spaltete sie in Benzol und Kohlensäure. Es lag daher nahe, im Naphtalin einen Benzolkern als Stamm anzusehen, nur war man zweifelhaft, in welcher Weise der das Benzol zum Naphtalin ergänzende Atomcomplex $C_4H_2$ sich angelagert habe.

Erlenmeyer [2]) deutete zuerst unter Zugrundelegung des Kekulé'schen Benzolringes darauf hin. Er schloss aus der Bildung des Naphtalins, dass dasselbe Benzol sei, indem zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Acetylen ersetzt seien und liefert seine Vorstellung uns folgendes Bild:

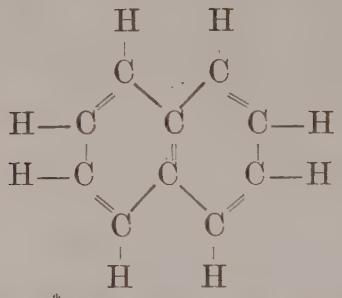


Gräbe [3]) schloss sich dieser Auffassung an und brachte in seinen klassischen Untersuchungen über die Constitution des Naphthalins den Beweis für die von Erlenmeyer ausgesprochene Ver-

---

1) Annalen 42, S. 215.
2) Annalen 137, S. 346.
3) Annalen 149, S. 20.

muthung. Er wies nach, dass dasselbe aus zwei Benzolgruppen bestehe, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam seien und liefert uns beistehende Strukturformel



ein Bild von der heutigen Anschauung der Constitution des Naphtalins.

Da alle Wasserstoffatome im Benzol gleichwerthig sind, so müsste es einerlei sein, welches von ihnen im Naphtalin, dasselbe aus zwei Benzolresten gedacht, durch ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Atomgruppe ersetzt wird. Dem ist indessen nicht so. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass wir es unter den Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins fast immer mit zwei isomerischen Körpern, scharf geschieden durch ihr chemisches Verhalten, zu thun haben.

Unsere Constitutionsformel lässt uns diese Isomerieverhältnisse auch vollkommen erklären, indem sie uns zu der Merz'schen [1]) Annahme

1) Zeitschrift für Chem. N. F. 4. S. 399.

zwingt, dass die vier Kohlenwasserstoffreste (CH), welche an die beiden Benzolresten gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome, die Knotenpunkte, gebunden sind, einen anderen Werth besitzen, als die vier Kohlenwasserstoffreste, welche noch vom Benzol her intakt sind.

Legen wir diese Betrachtung zu Grunde und bezeichnen wir die ersetzbaren Wasserstoffatome mit 1—8, so erhalten wir bei der Gleichwerthigkeit der Stellungen 2, 3, 6, 7 und 1, 4, 5, 8 zwei isomere Körper, die man durch die Vorzeichen α und β unterscheidet.

Wichelhaus [1]) schliesst aus den grossen Analogien des α-Naphtols mit dem Phenol, dass die Hydroxyl-(OH) Gruppe des α-Naphtols ebenso wie im Phenol gelagert sei, also dass das mit Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom seine übrigen Affinitäten durch zwei (CH) Gruppen gesät-

1) Annalen der Chemie 352, S. 311.

tigt habe und räumt deswegen Körpern, die die Stellungen 2, 3, 6, 7 besitzen die α-Reihe ein, während er Körper, die die Stellungen 1, 4, 5, 8 einnehmen, der β-Reihe überlässt. Da nun α-Naphtol aus α-Naphtalin-Monosulfosäure darstellbar, so gebührt demnach auch allen übrigen Derivaten der letzteren, die durch Austausch der substituirenden Gruppen aus derselben entstanden sind, die α-Stellung.

Liebermann und Dittler [1]) lieferten auch bald den experimentellen Beweis zu dieser Annahme, indem sie nachwiesen, dass wenn eine in ein α-Derivat des Naphtalins substituirend eingetretene Gruppe

1) „sich in demselben Benzolkern, wie die schon vorhandene befindet,

2) ebenfalls die α-Stellung einnimmt,

3) der zuerst vorhandenen benachbart steht“,

diese die wahre α-Stellung im Naphtalin einnehmen muss. Dieser Schluss konnte natürlich nur unter Annahme der Richtigkeit der Merz'schen Hypothese gemacht werden.

Weit complicirter gestaltet sich aber die Betrachtung der isomeren Bisubstitutionsprodukte des Naphtalins, indem zu unterscheiden ist, ob

---

1) Berl. Berichte Band 6, S. 945.

die beiden substituirenden, einwerthigen Elemente oder Atomcomplexe in einen Benzolkern oder in beide eingetreten sind. Ausserdem ist aber hier noch die relative Stellung, die Entfernung des Atoms oder der Atomcomplexe, von den Knotenpunkten in Erwägung zu ziehen.

Sind die substituirenden Elemente nur in einen Benzolrest eingetreten, so sind vier Isomeriefälle bedingt durch die Stellungen:

1 und 2,
1 und 3,
1 und 4,
2 und 3.

Im anderen Falle, wo also beide Benzolreste in Reaction getreten waren, ergeben sich noch acht anderweitige Isomerien, abgeleitet aus den Stellungen:

| | |
|---|---|
| 1 und 8. | 2 und 8. |
| 1 „ 7. | 2 „ 7. |
| 1 „ 6. | 2 „ 6. |
| 1 „ 5. | 2 „ 5. |

Hieraus erklärt sich leicht, warum die Anzahl der Isomerien in den Additions- und Substitutionsprodukten des Naphtalins eine so grosse ist.

Naphtalin zeigt also in Bezug auf Bildung und Constitution den grössten Zusammenhang mit dem Benzol und das chemische Verhalten beider,

dritten Körpern gegenüber, lehrt uns, dass beide Körper innig mit einander verwandt sein müssen.

Betrachtet man Sumpfgas als den Ausgangspunkt der Fettkörper, Benzol als den der aromatischen Reihe, so kann man Naphtalin als die Muttersubstanz einer dritten der Naphtalinreihe ansehen.

Naphtalin hat, wie das Sumpfgas im Äthan und Propan etc., das Benzol in Toluol, Xylol etc. seine Homologen im Methyl- und Äthyl-Naphtalin.

Fast so reactionsfähig wie Benzol, bildet dasselbe, wie ersteres, mit überschüssigem Chlor und Brom erst Additions- dann Substitutionsprodukte. Als Endprodukt entsteht einerseits Naphtalintetrachlorid $C_{10} H_8 Cl_4$, anderseits Tetrachlornaphtalin $C_{10} H_4 Cl_4$. Die Reaction geht also nicht so vollkommen wie im Benzol vor sich und es scheint somit der einen Seite des Doppelringes die Fähigkeit abzugehen, durch obige Elemente allein seine Doppelbindungen lösen zu können, da das höher gechlorte Perchlornaphtalin $C_{10} Cl_8$ bis jetzt nur bei Gegenwart von Antimonpentachlorid erhalten werden konnte.

Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Naphtalin verdanken wir vorzüglich Laurent, der eine Reihe

von Arbeiten in den Annalen von 1832 bis 1845 hierüber veröffentlichte.

Jod verhält sich sowohl gegen Benzol als Naphtalin indifferent.

Salpetersäure wirkt sehr heftig auf beide ein und bildet in der Naphtalingruppe Mono-, Bi-, Tri-, und Tetra-Substitutionsprodukte. Bei dauernder Einwirkung zerstört sie Naphtalin ganz und oxydirt es zu Phtalsäure $C_{10} H_6 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$. Die Oxydation geschieht der Art, dass ein Benzolring unter Abspaltung der zwei mittleren Kohlenstoffatome gesprengt wird, während die mit den Knotenpunkten verbundenen Kohlenstoffatome in die Carboxylgruppe übergehen.

Faraday [1]) unterwarf 1826 Naphtalin der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und constatirte neben der Bildung von Disulfosäuren zwei isomere Naphtalin-Monosulfosäuren. Spätere Untersuchungen von Liebig und Wöhler [2]), von Regnault [3]) und Anderen machten die Existenz einer dieser Säuren wieder sehr zweifelhaft. Auch Berzelius [4]) gelang es nur während mehrerer

1) Phil. Transactions 1826, S. 140.
2) Pogg. Annalen 24, S. 109.
3) Journal für prakt. Chem. 12, S. 99.
4) Annalen der Chem. 28, S. 9.

Versuche einmal, beide Säuren zu erhalten. In neuerer Zeit hat Viktor Merz [1]) diese Arbeiten wieder aufgenommen und Faraday's Angaben durchaus bestätigt.

Das chemische Verhalten des Naphtalins zeigt sich also dem des Benzols gegen obige Elemente und Säuren vollkommen analog, indessen auch die anderen grossen Gruppen des Benzols, die Amide, Alkohole, Aldehyde, Säuren haben im Naphtalin ihre Vetreter. So gehen die nitrirten Naphtaline mittelst der gewöhnlichen Reduktionsmittel in die Amidoderivate über. Durch Schmelzen der naphtalinsulfosauren Kalisalze mit Kali erhalten wir alkoholische Körper, die Naphtole, den Phenolen chemisch gleichartig. Dem Bittermandelöl entsprechend kennen wir einen Aldehyd. Derselbe leitet sich von der β-Reihe ab und konnte das ihm isomere Glied der α-Reihe bis jetzt noch nicht erhalten werden [2]). Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms im Naphtalin durch Carboxyl (COOH) entsteht die Naphtoesäure der Benzoesäure analog.

Unterwirft man beide der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, so bilden dieselben unter

---

1) Zeitschr. für Chem. N. F. IV, S. 393.

2) Hofmann, Berl. Ber. I, S. 43 und Battershall, Annalen 168, S. 119.

Ersatz von einem Wasserstoffatom durch die Sulfogruppe ($HSO_3$) Sulfosäuren.

Battershall [1]) führte diese Reaction sowohl mit der α- wie mit der β-Naphtoesäure aus und erhielt als Abkömmlinge von der α-Naphtoesäure zwei isomere, von der β-Naphtoesäure eine Monosulfonaphtoesäure.

Schon im Verlauf seiner Arbeit schien es, dass die von ihm isolirte β-Sulfonaphtoesäure (Schmelzpunkt der hieraus abgeleiteten β-Oxynaphtoesäure 195—210°) aus einem Gemenge mehrerer Säuren bestehe, ebenso war es ihm unmöglich, aus Sulfoderivaten der β-Naphtoesäure mehr als eine reine Säure zu isoliren.

Herr Professor Fittig veranlasste mich, obige Arbeit wieder aufzunehmen, um zu constatiren, wie viel Sulfosäuren bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf beide Naphtoesäuren entstehen und in welchem Verhältniss die aus den betreffenden Kalisalzen durch Schmelzen mit Kali entstehenden Oxynaphtoesäuren zu der von Eller [2]) und Schäffer [3]) durch Behandeln von α-Naphtol mittelst Kohlensäure und Natrium dargestellten Carbonaphtolsäure stehen.

---

1) Annalen 168, S. 119.

2) Annalen der Chemie 152, S. 275.

3) Annalen der Chemie, 152, S. 279.

Zugleich war es von Interesse zu erforschen, in welcher Stellung sich die eingetretenen Sulfogruppen befinden. Hierüber mussten die aus den Oxysäuren durch Destillation mit Kalk derivirenden Naphtole vollkommen Aufschluss geben.

---

## Darstellung der Naphtoesäuren.

Zur Darstellung der Naphtoesäuren diente der in der aromatischen Reihe zur Einführung der Carboxylgruppe in Kohlenwasserstoffe allgemein gültige Weg über die Sulfo- und Cyan-Verbindungen.

Zur Gewinnung der Naphtalinsulfosäuren wurde das von Merz und Weith[1]) eingeschlagene Verfahren angewendet und 9 Theile concentrirter Schwefelsäure mit 10 Theilen Naphtalin 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das so erhaltene Säuregemenge besteht zu $^3/_4$ aus α- und zu $^1/_4$ aus β-Naphtalinsulfosäure.

Nach dem Erwärmen wurde die heisse, flüssige, dunkelgefärbte Masse unter Umrühren in 10—12 Theile kalten Wassers eingetragen. Sobald die Masse erkaltet war, wurden die gelösten Naphtalinsulfosäuren von dem unzersetzten, im Wasser suspendirten, Naphtalin abfiltrirt und zur

1) Zeitschrift für Chemie. N. F. VI. 119 u. 169.

Trennung in die Bleisalze übergeführt. Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und bis zur Neutralisation mit in Wasser suspendirtem kohlensauren Blei versetzt. Nachdem sich der Niederschlag von schwefelsaurem Blei gut abgesetzt hatte, wurde die klare Flüssigkeit abfiltrirt und nach dem Erkalten die grösste Menge des gebildeten β-Bleisalzes in kleinen glänzenden Schuppen krystallisirt erhalten.

Dasselbe ist in Alkohol fast unlöslich und wurde beigemengtes α-Bleisalz durch Extraction mit heissem Alkohol daraus leicht entfernt. Der so erhaltene Rückstand liefert uns das β-Bleisalz rein.

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man ein rohes α-Bleisalz. Dasselbe wurde 2—3 Mal mit siedendem Alkohol behandelt und die kalte gesättigte Lösung des α-Salzes vom ungelösten β-Bleisalze abfiltrirt. Vom Filtrat wurde der Alkohol abdestillirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren ein fast reines α-Bleisalz in grossen harten Warzen erhalten. Die weitere Trennung erfolgte später mittelst der sehr verschieden löslichen Kalksalze der Naphtoesäure.

Ein wesentliches Unterstützungsmittel zur Entscheidung der häufig gemischten, undeutlichen Krystallisationen liefern die Färbungen beider

Salze, indem α-Bleisalz stets röthlich, β-Bleisalz dagegen stets gelblich gefärbt erscheint.

Zur Darstellung der Cyanüre wurde der von Merz und Mühlhäuser[1]) angegebene Weg festgehalten. Die Bleisalze wurden in der Wärme gelöst und mittelst schwefelsauren Kalis in die naphtalinsulfosauren Kalisalze übergeführt, gebildetes schwefelsaures Blei abfiltrirt, mit siedendem Wasser nachgewaschen und alle Filtrate zur vollkommenen Trockniss verdampft. Die so erhaltenen Kalisalze wurden fein pulverisirt und innig gemischt mit einer gleichen Gewichtsmenge ebenfalls fein gepulverten Cyankaliums, das durch Schmelzen von entwässertem Blutlaugensalz erhalten war.

Das Gemenge wurde zur Destillation in eine eiserne Retorte gegeben und dieselbe im Kohlenofen mit allseitigem Feuer allmählich erwärmt. Beide Cyanüre destilliren bei ca. 300° als stark lichtbrechende, braune Öle über, die im reflectirten Licht grün erscheinen und in der Kälte warzenförmig erstarren.

Steigerte man die Hitze zu plötzlich, so wurde der Prozess unregelmässig, gebildetes Cyanür wurde zersetzt und es destillirte Naphtalin über unter starker Entwicklung von blausaurem Am-

1) Zeitschrift für Chem. N. F. V. S. 70. Ebendaselbst VI. S. 397.

moniak und Kohlensäure. Als Rückstand wurde dann eine schwarze kohlige Masse erhalten, die sich an der Luft entzündete.

Das rohe Naphtalincyanür wurde nicht weiter gereinigt, sondern mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und der 4—5fachen Menge Alkohol 5—6 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Die Operation geschah in einem Kolben unter Vorlage eines aufsteigenden Liebig'schen Kühlers und wurde unterbrochen, wenn beim Erkalten das als intermediäres Product auftretende Naphtoylamid nicht mehr auskrystallisirte. Eine Entwicklung von Ammoniak war auch hierbei noch nicht beendigt.

Von dem gebildeten naphtoesauren Kali wurde der Alkohol vollkommen abdestillirt, der trockene Rückstand mit siedendem Wasser behandelt und das in der Flüssigkeit suspendirte Naphtalin nach dem Erkalten abfiltrirt.

Die gelösten Kalisalze wurden in der Hitze mit concentrirter Salzsäure zersetzt und die schwerlöslichen Naphtoesäuren krystallinisch ausgefüllt und gut abgesaugt nach dem Filtriren.

Fällt man Naphtoesäure kalt aus, so erhält man eine voluminöse, schwer zu filtrirende Masse.

Zur scharfen Trennung beider Säuren wurden dieselben in Kalksalze übergeführt. Naph-

toesäure wurde in siedendem Wasser gelöst, mit Kalkhydrat neutralisirt, heiss filtrirt, die Lösung zur Krystallisation gestellt und die erhaltenen Ausscheidungen wiederholt umkrystallisirt.

Nach den Angaben von Merz und Mühlhäuser [1])

1 Thl. α-Kalksalz ist löslich in 93 Thl. Wasser,
1 „ β- „ „ „ „ 1800 „ „

Von 15° glaubte ich die Trennung beider Salze sehr leicht und schnell vollziehen zu können. Leider gelang mir dies nicht und hatte ich eine langwierige fraktionirte Krystallisation auszuführen, ehe für die α-Naphtoesäure ein Schmelzpunkt zwischen 158—160° (Schmelzpunkt der reinen Säure 160°) und für die β-Naphtoesäure zwischen 181—182° (Schmelzpunkt der β-Naphtoesäure 182°) erhalten wurde, welche Säuren dann zu ferneren Versuchen dienten. Vielleicht begründete die Benutzung des rohen Cyannaphtalins, mit dem möglicherweise Unreinigkeiten in die Naphtoesäure gelangt war, die grossen Schwierigkeiten zur Reindarstellung der Säuren.

1) Zeitschrift für Chem. N. F. V. S. 70.

## I.

## Wirkung rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtoesäure.

α Naphtoesäure, gut getrocknet und fein pulverisirt, wurde in kalte rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die Operation wird am passendsten in einem kleinen Kölbchen ausgeführt. Die ganze Masse färbt sich sofort sehr dunkel und formt sich zu Ballen, die durch andauerndes Schütteln und vorsichtiges Erwärmen zertheilt wurden. Nachdem sie vollkommen homogen war, wurde die Masse in ein Luftbad von 60—70° übergeführt und nach Verlauf von 24 Stunden auf Vollendung der Reaction geprüft. Löste sich eine Probe in kaltem Wasser klar auf, so war sämmtliche Naphtoesäure in Sulfonaphtoesäure übergeführt, andernfalls wurde die Masse unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure noch 24 Stunden stehen gelassen. Nach beendigter Reaction wurde der Kolbeninhalt in 10—12 Theile heissen Wassers getragen. Derselbe löst sich leicht mit tiefrother Farbe auf und scheidet beim Erkalten röthliche Sedimente ab, die abfiltrirt wurden.

Zur Trennung der entstandenen drei isomeren Säuren, die wir mit α-, β- und γ-Sulfonaphtoesäuren bezeichnen, wurden dieselben in die ent-

sprechenden Bariumsalze übergeführt. Das saure Filtrat wurde zum Sieden erhitzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, gebildeter schwefelsaurer Baryt abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgezogen, alle Filtrate stark eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Zunächst schieden sich kleine harte warzenförmige Krystalle aus, die wir vorläufig mit δ-Salz bezeichnen wollen. Dieselben wurden gesammelt und das Filtrat wieder eingeengt. Jetzt wurden schön ausgebildete Krystalle erhalten. Es waren diejenigen, die Battershall[1]) untersuchte und mit α-sulfonaphtoesaurem Barium bezeichnete. Nachdem noch weitere Krystallisationen dieses Salzes erhalten waren, lieferte die Mutterlauge warzenförmige Gemenge. Dieselben schienen aus mehreren Salzen zu bestehen, indessen erschien eine Trennung bei der leichten Löslichkeit der Salze sehr schwierig.

Battershall hatte durch Überführung der neutralen sulfoisonaphtoesauren Bariumsalze in die correspondirenden sauren Salze einige Erfolge erzielt und schien es gerathen, hier zu demselben Wege seine Zuflucht zu nehmen.

Zur Trennung der in der Mutterlauge noch enthaltenen Salze wurden dieselben in ihr saures Salz verwandelt. Die Mutterlauge wurde des-

1) Annalen 168, S. 120.

wegen in zwei gleiche Theile getheilt. Aus der einen Hälfte wurde das Barium mittelst Schwefelsäure genau ausgefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die so erhaltene freie Säure der andern Hälfte zugefügt. Gleich nach der Vereinigung beider Flüssigkeiten in der Kälte trat eine Trübung ein und nach der Klärung zeigte sich eine Ablagerung kleiner weisser Krystallchen.

Dieselben wurden abgesondert und waren fast reines γ-sulfonaphtoesaures Barium.

Die Mutterlauge schied nichts weiter von diesem Salze aus. Stark eingemengt lieferte sie jetzt nur noch warzenförmige Gebilde, aus α- und β-Bariumsalz bestehend, die bald härter und kleiner, bald weicher und grösser waren, abhängig vom überwiegenden Gehalt an α- oder an β-Bariumsalz. Beide sind ziemlich leicht in Wasser löslich. Sie wurden durch langwierige fraktionirte Krystallisation von einander getrennt.

Die Sulfonaphtoesäuren wurden durch genaues Ausfällen des Bariums mittelst Schwefelsäure aus den sauren oder neutralen Bariumsalzen erhalten. Dieselben bräunen sich unterhalb ihres Schmelzpunktes und zersetzen sich entweder beim Schmelzen oder nur wenige Grad über dem Schmelzpunkt.

Zur Darstellung der neutralen Salze wurden

die sauren in siedendem Wasser gelöst, mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, überschüssiges Barythydrat mit Kohlensäure in der Wärme als unlöslicher kohlensaurer Baryt ausgefällt und abfiltrirt.

a. α-Reihe.

α-Sulfonaphtoesäure.

$$C_{10}\ H_6\begin{cases}COOH\\SO_2OH\end{cases}$$

Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt hieraus in dünnen, fast farblosen Nadeln oder unter dem Exsiccator beim langsamen Verdunsten in wohlausgebildeten Prismen.

Schmelzpunkt unter Zersetzung bei ca. 235°.

Saures α-sulfonaphtoesaures Barium.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}\ H_6\begin{cases}CO.OH\\SO_2.O\end{cases}\\C_{10}\ H_6\begin{cases}SO_2.O\\CO.OH\end{cases}\end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O$$

Zur Erkennung des sauren α-Salzes in den Mutterlaugen wurde mehrfach umkrystallisirtes normales α-Bariumsalz in das saure Salz übergeführt. Dasselbe geschah, wie bereits oben erwähnt.

Dasselbe ist leichter löslich als das normale Salz und krystallisirt aus Wasser in glänzenden, farblosen, verwachsenen Prismen.

Analyse.

0,208 gr. lufttrockenes Salz verloren beim

Trocknen auf 150° 0,0116 gr. $H_2O$ = 5,5 % $H_2O$ und lieferten beim Zersetzen mit $H_2SO_4$ = 0,0704 Ba $SO_4$ = 19,9 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 20,2 % | 19,9 |
| $H_2O$ | 5,33 | 5,5 |

b. β-Reihe.

β-Sulfonaphtoesäure. $C_{10}\ H_6 \begin{cases} CO\ OH \\ SO_2OH \end{cases}$

Dieselbe ist äusserst leicht in Wasser löslich und konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Schmelzpunkt bei 218—222° unter vollkommener Zersetzung.

Saures β-sulfonaphtoesaures Barium.

$$C_{10} \cdot H_6 \begin{cases} CO \cdot OH \\ SO_2 \cdot O \end{cases} Ba + 4\ H_2O$$
$$C_{10}\ H_6 \begin{cases} SO_2 \cdot O \\ CO \cdot OH. \end{cases}$$

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in farblosen, weichen, voluminösen Warzen, die mit seidenglänzenden Häärchen besetzt waren.

Analyse.

0,2 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 150° = 0,0205 $H_2O$ = 10,25 %

$H_2O$ und lieferten beim Zersetzen mit $H_2SO_4$ = 0,0653 Ba $SO_4$ = 0,0384 Ba = 19,2 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 19,27 | 19,2 |
| $H_2O$ | 10,13 | 10,25. |

β-sulfonaphtoesaures Barium.

$$C_{10}\ H_6 \left\langle \begin{matrix} CO\ O \\ SO_2\ O \end{matrix} \right\rangle Ba + 3\ H_2\ O$$

Dasselbe ist schwerer löslich als sein saures Salz und krystallisirt in büschelförmig gruppirten, glänzenden starken Nadeln.

Analyse.

0,2495 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 180° 0,0356 gr. $H_2\ O$ = 15,07 % $H_2O$. Beim Zersetzen mit $H_2\ SO_4$ resultirten 0,1287 Ba $SO_4$ = 0,0756 Ba = 30,33 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| Ba | 31,07 | 30,33 | |
| $H_2O$ | 12,2 | 15,07 | 12,69 |
| | | I. | II. |

β-sulfonaphtoesaures Kalium.

$$C_{10}\ H_6 \left\langle \begin{matrix} CO\ OK \\ SO_2\ OK \end{matrix} \right.$$

Dieses Salz wurde erhalten durch Hinzufügen von gelöstem kohlensaurem Kali zu einer kochenden Lösung von saurem β-Bariumsalz.

Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfliesst an der Luft. Es wurde zur Analyse auf dem Wasserbade zur Trockniss verdampft.

Analyse.

0,246 gr. Salz verloren bei 120° 0,0033 $H_2O$ und liefern mit $H_2SO_4$ zersetzt 0,1324 $K_2SO_4$ = 0,05877 K = 23,89 % K.

| Gesucht | Gefunden |
|---|---|
| K 23,78 | 23,89 |

c. γ-Reihe.

γ-Sulfonaphtoesäure $C_{10}H_6\begin{cases}CO\ OH\\SO_2\ OH\end{cases}$

Dieselbe ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen verfilzten Nadeln. Schmelzpunkt 182—185°. Bei 187° findet unter starkem Aufblähen Zersetzung statt.

Saures γ-sulfonaphtoesaures Barium.

$$C_{10}H_6\begin{cases}CO\ OH\\SO_2\ O\end{cases}\Big\rangle Ba + H_2O.$$
$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_2\ O\\CO\ OH\end{cases}$$

Die durch Überführung der Mutterlaugensalze in saure Salze sich sofort ausscheidenden kleinen Krystallchen waren mit γ-Bariumsalz bezeichnet worden.

Dieselben waren sehr schwer in heissem Wasser löslich und krystallisirten daraus in kleinen, harten, weissen Warzen.

Analyse.

0,209 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 150° 0,0056 $H_2O$ = 2,67 % $H_2O$ und lieferten mit $H_2SO_4$ 0,0733 $BaSO_4$ = 0,0431 Ba = 20,62 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 20,85 | 20,62 |
| $H_2O$ | 2,89 | 2,67 |

γ-sulfonaphtoesaures Barium.

$$C_{10}\ H_6 \left\langle \begin{matrix} COO \\ SO_2O \end{matrix} \right\rangle Ba + 1\tfrac{1}{2}\ H_2O.$$

Dasselbe ist bedeutend leichter löslich als das correspondirende saure Salz. Es liefert nicht recht ausgebildete Krystalle, sondern scheidet sich als harte, glänzende, krystallinische Masse am Boden ab.

Analyse.

0,2211 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 150° 0,0149 = 6,78 % $H_2O$ und gaben mit $H_2SO_4$ = 0,1242 Ba $SO_4$ = 0,7303 Ba = 33,14 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 33,09 | 33,14 |
| $H_2O$ | 6,5 | 6,78 |

γ-sulfonaphtoesaures Kalium.

$$C_{10}\ H_6 \left\langle \begin{matrix} CO\ .\ OK \\ SO_2\ .\ OK \end{matrix} \right.$$

Dasselbe wurde aus vorigem Salze durch Zusatz von schwefelsaurem Kali hergestellt. Ein Überschuss des letzteren wurde durch absoluten Alkohol kalt ausgefällt und abfiltrirt, das Filtrat zur Trockniss verdampft und das Salz aus Wasser zu krystallisiren versucht.

Ein zweiter Theil desselben wurde aus der freien Säure erhalten. Dieselbe wurde in heisser Lösung mit kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, zur Trockniss verdampft, das Salz mit absolutem Alkohol gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gestellt. Leider wurde an den sich beim Erkalten ausscheidenden farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln erst die Erfahrung gemacht, dass das Salz äusserst zerfliesslich an der Luft ist und konnte eine weitere Krystallisation trotz aller Bemühungen nicht mehr erhalten werden, da das gelöste Salz sich stets in einer dicken syrupförmigen Schicht am Boden ausschied. Versuche mit Weingeist zeigten dieselben Resultate. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, zerfliesslich an der Luft, scheidet aber beim langsamen Verdunsten äusserst kleine sternförmig gruppirte Nadeln auf seiner Oberfläche ab. Über Schwefelsäure erstarrt es zu einer gelblich krystallinischen Masse.

Analyse.

0,2353 gr. trockenes Salz ergaben bei der Zersetzung mit $H_2SO_4$ 0,125 $K_2SO_4$ = 0,05603 K = 23,81 % K.

| Gesucht | Gefunden |
|---|---|
| K 23,78 | 23,81 |

Bemerkt sei noch, dass aus den neutralen Salzen der γ-Sulfonaphtoesäure auf Zusatz von Chlorbarium und Salzsäure sofort das saure, schwer lösliche γ-sulfonaphtoesaure Barium ausgefällt wird.

Wir kehren jetzt zu jenen, bei Behandlung der rohen Sulfonaphtoesäuren mit kohlensaurem Barium zuerst resultirenden, kleinen warzenförmigen Krystallen zurück, die wir zu Anfang mit δ-Bariumsalz bezeichnet hatten.

Dieselben waren schwer löslich in Wasser und lieferten mehrmals umkrystallisirt, 33,76 % und 33,91 % Barium. Die theoretische Menge für ein monosulfonaphtoesaures Barium beträgt 35,4 % Ba, für ein disulfonaphtoesaures Barium 38,44 % Ba.

Letzteres konnte ja bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtoesäure entstanden sein. Wir hatten es hier offenbar mit einem verunreinigten[1])

1) Das angewandte kohlensaure Barium erwies sich als kalkhaltig.

monosulfonaphtoesauren Salz zu thun, und führten dasselbe behufs seiner Reinigung auf vorher beschriebenem Wege in saures Salz über.

Bei der Vereinigung der freien Säure mit der anderen Hälfte des Salzes schieden sich einige dunkel gefärbte Sedimente ab. Dieselben wurden abfiltrirt und das Filtrat beträchtlich eingedampft. Das saure Salz war bedeutend leichter löslich, als das neutrale und krystallisirte in voluminösen weichen Warzen, die mit feinen, seidenglänzenden Häärchen besetzt waren. Die ganze Art der Krystallisation, die Färbung, der Glanz und die leichte Löslichkeit zeigten die grösste Ähnlichkeit mit dem sauren Bariumsalz der β-Sulfonaphtoesäure.

Analyse.

0,227 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Erwärmen auf 150° 0,0229 = 10,09 % $H_2O$ und lieferten beim Zersetzen mit $H_2SO_4$ 0,074 Ba $SO_4$ = 0,0435 Ba = 19,16 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 19,27 | 19,16 |
| $H_2O$ | 10,13 | 10,09 |

Dem Salze gebührt mithin folgende Formel:

$$C_{10}H_6\begin{cases}CO\,OH\\SO_2O\end{cases}Ba + 4\,H_2O$$
$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_2O\\CO\,OH\end{cases}$$

Diese Formel ist dieselbe, die dem sauren β-Ba-

riumsalze zukam und stimmen beide Salze somit nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch im Krystallwassergehalt überein.

Um die Identität beider Salze weiter nachzuweisen, wurde dieses saure (δ) Salz in das neutrale übergeführt. Dieses ist auch schwerer löslich als das saure Salz und krystallisirt wie das neutrale β-Bariumsalz in büschelförmig gruppirten Nadeln, die einen warzenförmigen Untergrund zu haben schienen.

Analyse.

0,2136 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 160° 0,0211 gr. $H_2O$ = 9,87 % $H_2O$ und lieferten mit $H_2 SO_4$ zersetzt = 0,1143 Ba $SO_4$ = 0,0672 Ba = 31,49 % Ba.

| | Gesucht | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Ba | 31,66 | 31,07 | 31,49 |
| $H_2O$ | 10,4 | 12,2 | 9,87 |
| | für $2^1/_2$ aq | für 3 aq. | |

Hiernach käme somit dem neutralen (δ)Salze die Formel zu:

$$C_{10}\ H_6 \begin{matrix} CO\ O \\ SO_2O \end{matrix} Ba + 3\ H_2O$$

Der Krystallwassergehalt dieses Salzes erscheint etwas niedriger gegen den des neutralen β- Bariumsalzes, mit dem dieses Salz sonst alle Eigenschaften theilt, weil dasselbe während des

Lufttrocknens dem directen Sonnenlichte exponirt war.

Beide Salze durften nach dieser Übereinstimmung als identisch angesehen werden.

## II.

## Wirkung von geschmolzenem Kali auf die sulfonaphtoesauren Kalisalze.

Die Kalisalze der vorstehenden drei Sulfonaphtoesäuren wurden einzeln der Einwirkung geschmolzenen Kalis unterworfen. Dasselbe wurde in einem Silbertiegel flüssig erhalten und die Salze in kleinen Portionen unter stetigem Umrühren hinzugefügt. Die Schmelze, die nur mässig erwärmt wurde, damit keine Zersetzung stattfand, nahm sofort eine strohgelbe Farbe an, die immer dunkler und zuletzt braun wurde. Nach 10—15 Minuten ist die Reaction beendigt, eine herausgenommene Probe löst sich alsdann leicht in kaltem Wasser auf. Die etwas erkaltete Masse wurde in 10—12 Theile warmen Wassers gelöst und die gebildeten Oxynaphtoesäuren theils als weisse, theils, wenn zu stark erwärmt worden war, als gelbgefärbte, voluminöse Substanzen, unter starker Entwicklung von schwefliger Säure mittelst Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten.

Die Bildung der Oxynaphtoesäuren geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_2OK\\CO\,OK\end{cases}+HKO=C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COOK\end{cases}+K_2SO_3.$$

a. α-Oxynaphtoesäure $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$

Dieselbe war bereits von Battershall rein dargestellt und untersucht worden.

In Alkohol sehr leicht löslich und nicht krystallisirend wurde die Säure aus siedendem Wasser krystallisirt und in gelblich gefärbten, geästelten Nadeln erhalten, die weder durch Kochen mit Thierkohle noch durch Sublimation ganz entfärbt wurden. Dieselbe schmilzt bei 234—237° und sublimirt, beides unter leichter Zersetzung, in feinen gelben Häärchen. In wässeriger Lösung liefert sie mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag.

b. β-Oxynaphtoesäure $C_{10}H_6\begin{cases}COOH\\OH.\end{cases}$

Dieselbe ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt hieraus in weissen, mit feinen Häärchen besetzten Drusen. In heissem Wasser löst sich dieselbe leicht und scheidet sich daraus in voluminösen, aus feinen Nadeln bestehenden, farblosen Wolken ab. Die Säure schmilzt bei 245—247° unter theilweiser Zersetzung und gibt mit Eisen-

chlorid in der Kälte keinen, in der Wärme einen rothbraunen Niederschlag.

Analyse.

0,2013 gr. Säure lieferten nach dem Verbrennen 0,518 $CO_2$ = 0,1413 C = 70,19 % C und 0,0781 $H_2O$ = 0,00868 H = 4,31 % H.

| Gesucht | Gefunden |
|---|---|
| C = 70,21 | 70,19. |
| H = 4,25 | 4,31. |
| O = 25,54 | |
| 100,00 | |

c. γ-Oxynaphtoesäure. $C_{10}H_6 \begin{cases} COOH \\ OH. \end{cases}$

Die Säure ist in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen zweigartig gruppirten farblosen Nadeln, die bei 186—187° ohne Zersetzung schmelzen und mit Eisenchlorid einen chokoladenfarbenen Niederschlag liefern. Dieselben einige Tage über Schwefelsäure getrocknet, lieferten bei 120° constantes Gewicht.

Analyse.

0,2318 gr. Säure lieferten nach dem Verbrennen 0,5591 $CO_2$ = 0,1634 C = 70,49 % C und 0,0939 $H_2O$ = 0,01043 H = 4,49 % H.

| Gesucht | Gefunden |
|---|---|
| C = 70,21 | 70,49 |
| H = 4,25 | 4,49 |
| O = 25,54 | |
| 100,00 | |

Bei obigem Schmelzpunkt lag die Vermuthung nahe, dass diese Säure identisch sei mit der von Eller [1]) und Schäfer [2]) synthetisch aus α-Naphtol- und Kohlensäure mittelst Natrium, dargestellten, bei 185—186° schmelzenden Carbonaphtolsäure. Es wurde deswegen die γ-Oxynaphtoesäure auf die Eigenschaften der isomeren Carbonaphtolsäure geprüft; indessen wurde mit Eisenchlorid statt einer intensiv blauen Färbung ein chokoladenfarbiger Niederschlag statt eines schwer löslichen Kalisalzes ein sehr leicht lösliches und statt einer Krystallisation aus Alkohol nur irreguläre Abscheidungen an den Wänden erhalten. Keine der Eigenschaften beider Säuren stimmten mit einander überein und hatte ich es demnach mit einer anderen Säure zu thun, wofür unten noch anderweitige Beweise beigebracht werden.

Das Bariumsalz der γ-Oxynaphtoesäure wurde dargestellt durch Neutralisation der heissen Lösung der Säure mit kohlensaurem Barium. Das Salz

1) Annalen der Chemie 152. S. 277.

2) Annalen der Chemie 152. S. 290.

ist sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und konnte nicht in Krystallen erhalten werden.

## III.

## Destillation der Oxynaphtoesäuren mit Kalk.

Um einerseits Aufschluss über die reactionsfähigsten Glieder der Naphtalinkette, um Kenntniss über die Stellung der eingeführten Sulfogruppe und anderseits noch malige Garantie für die Reinheit obiger Säuren zu haben, wurden die Oxynaphtoesäuren der Destillation mit Kalk unterworfen. Dieselben mussten, falls sie nicht ganz zerstört wurden, eine der Salicylsäure analoge Zersetzung erleiden und unter Abspaltung von Kohlensäure nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + CaO = C_{10}H_7OH + CaCO_3$$

in Naphtol übergehen.

α-Naphtol wurde zuerst von Griess [1]) durch Zersetzung des salpetrigsauren Diazonaphtalins mittelst Wasser in kleinen Quantitäten erhalten. Eller [2]) erhielt dasselbe auf dem weit bequemeren Weg, den Kekulé, Wurtz und Dusart zur Einführung der Hydroxyl-(OH-)Gruppe in Kohlen-

1) Jahresberichte für Chem. 1866 S. 460.

2) Annalen der Chem. 152. S. 275.

wasserstoffe der aromatischen Reihe gezeigt haben und welcher hier auf Zersetzung der Naphtalinsulfosäuren mittelst schmelzenden Kalis beruht. Schäffer [1]) stellte auf dieselbe Weise beide Naphtole rein dar.

Zur Darstellung der Naphtole aus den Oxynaphtoesäuren wurden dieselben lufttrocken mit der gleichen Gewichtsmenge Kalk innig gemischt in ein Knierohr aus Glas übergeführt und anfangs gelinde, dann, als das Wasser übergegangen war, stärker erwärmt. Die Naphtole destilliren alsdann als ein dunkel gefärbtes, leicht erstarrendes Öl über, das aus Wasser, je nachdem α- oder β-Naphtol resultirte, in glänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirte. Erstere schmelzen bei 94° und letztere bei 122°.

a. α-Oxynaphtoesäure.

Dieselbe wurde, wie oben angegeben, mit Kalk destillirt und das resultirende Naphtol aus Wasser umkrystallisirt. Schon die feinen Nadeln liessen auf α-Naphtol schliessen. Dieselben wurden abfiltrirt und zeigten getrocknet den Schmelzpunkt 94—95°. Die α-Oxynaphtoesäure musste mithin eine reine Säure gewesen sein.

Mit einer wässerigen Lösung dieses Naphtols

1) Annalen der Chem. 152, S. 279.

wurden noch die von Schäffer[1]) angegebenen Farbenreactionen ausgeführt. Dieselbe zeigte mit Eisenchlorid eine weisse milchige Trübung, die schnell durch Roth in Violett unter Abscheidung gleich gefärbter Flocken überging. Mit Chlorkalk wurde eine schmutzig violette Färbung nebst gleichfarbigen Flocken erhalten. Dieselben wurden beim Erwärmen braun und bei Zusatz von Ammoniak farblos. Beide Reactionen verlaufen genau nach den von Schäffer gemachten Angaben.

Das aus der α-Oxynaphtoesäure resultirende Naphtol war ein α-Naphtol, beide substituirenden Gruppen, die Hydroxyl-, welche die Sulfogruppe ersetzte, und die Carboxylgruppe stehen somit in der α-Stellung, d. h. an den Orten 2, 3, 6 oder 7 des Naphtalinkerns.

### b. β-Oxynaphtoesäure.

Dieselbe mit Kalk destillirt, scheidet ein dunkel gefärbtes Naphtol ab, das aus Wasser umkrystallisirt in schön ausgebildeten Blättchen erhalten wurde, die getrocknet den Schmelzpunkt 121—122° zeigten und somit reines β-Naphtol waren. Die wässrige Lösung desselben wurde ebenfalls durch die Schäffer'schen Farbenreactionen geprüft.

---

1) Ann. der Chem. 152. S. 281.

Mit Eisenchlorid versetzt, zeigte dieselbe erst eine grünliche Färbung, dann eine milchige Trübung unter Ausscheidung weisser Flocken, die beim Erwärmen braun wurden. Chlorkalk erzeugte eine gelbe Färbung, die im Überschuss desselben wieder verschwindet. Durch Zusatz von Ammoniak scheiden sich hieraus gelb gefärbte Flocken ab. Beide Reactionen stimmen vollkommen mit den Schäffer'schen Angaben überein.

Das aus der β-Oxynaphtoesäure erhaltene Naphtol ist β-Naphtol. Während sich die Carboxylgruppe in dieser Säure in der α-Stellung befindet, ist die Hydroxyl- oder die Sulfogruppe in die β-Stellung, d. h. an den Orten 1, 5, 6 oder 8 eingetreten.

### c. γ-Oxynaphtoesäure.

Dieselbe, wie die obigen behandelt, liefert β-Naphtol, das bei 120½—122° schmolz und sich durch die Reaction mit Chlorkalk als rein erwies, während es auf Zusatz von Eisenchlorid eine ganz schwach violette Färbung zeigte, also durch Spuren von α-Naphtol verunreinigt war.

Das aus der γ-Oxynaphtoesäure erhaltene Naphtol ist β-Naphtol, die Sulfogruppe war also auch hier in eine der β-Stellungen 1, 5, 6 und 8 eingetreten.

Die Entstehung des β-Naphtols aus dieser Säure weist uns nun mit Bestimmtheit nach, dass dieselbe nicht mit der von Schäffer dargestellten Carbonaphtolsäure identisch sein kann, da letzterer doch seine Säure aus α-Naphtol und Kohlensäure aufbaute.

## IV.

## Wirkung rauchender Schwefelsäure auf Iso-(β-)Naphtoesäure.

Isonaphtoesäure, bei 181—182° schmelzend, gut getrocknet und fein pulverisirt, wurde allmälig unter Schütteln in rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die Isonaphtoesäure löste sich leicht in derselben zu einer braunen, in reflectirtem Licht blau fluorescirenden Flüssigkeit auf und schon nach zwei Stunden war unter gelindem Erwärmen eine vollkommene Lösung erzielt. Die Reaction war also bedeutend schneller, als wie bei der gleichen Behandlung der α-Naphtoesäure, vor sich gegangen. Nachdem die saure Flüssigkeit in ca. 15 Theilen heissen Wassers aufgelöst war, wurde dieselbe kochend mit kalkfreiem kohlensauren Barium neutralisirt, unlöslicher schwefelsaurer Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation gestellt. Da ich, wie Battershall vor mir, keine reine Krystallisation erhielt, so wurde der von

diesem eingeschlagene Weg wiederholt und die gesammte Lösung der entstandenen sulfosauren Bariumsalze in die der correspondirenden sauren Salze umgewandelt. Die Operation wurde wie vorher erwähnt ausgeführt. Nach geringem Einengen der so erhaltenen Lösung wurde beim Erkalten eine Krystallisation in feinen dünnen Nadeln erhalten, die durch und durch homogen war und somit als rein angesehen werden konnte. Dieselbe wurde isolirt. Aus dem Filtrat wurden durch fractionirte Krystallisation noch weitere Mengen dieses Salzes abgeschieden. Fast die ganze Isonaphtoesäure war in diese eine Sulfoisonaphtoesäure übergeführt worden. Nur ein ganz kleiner Theil der erhaltenen Salze krystallisirt nicht in oben beschriebenen Nadeln, sondern bildet wohlausgebildete Prismen, die zu schärferer Charakterisirung in das neutrale Salz übergeführt wurden. Waren diese Prismen möglicherweise identisch mit dem sauren α-sulfonaphtoesauren Barium, so musste das neutrale Salz derselben in jenen wohl ausgebildeten, rhombischen Tafeln krystallisiren, die das neutrale α-sulfonaphtoesaure Barium charakterisiren. Dieses war durchaus nicht der Fall und bedingen diese Prismen, dass neben der α-Sulfoisonaphtoesäure noch eine zweite Säure, die β-Sulfoisonaphtoesäure entstanden war.

Die nach Entfernung obiger Prismen resultirende Mutterlauge schied beim weiteren Eingen noch warzige Massen in geringer Menge ab, die in keine Krystallform aufgelöst werden und keinen Anspruch auf Reinheit machen konnten. In die neutralen Salze übergeführt, waren dieselben viel schwerer löslich und konnten dieselben nicht krystallisirt erhalten werden, da sich die Salze schon in der Wärme in feinen Häuten abschieden. Versuche, eine Krystallisation derselben aus Alkohol zu erzielen, waren erfolglos, da die Salze unlöslich darin waren.

Es ist wohl möglich, dass dieselben das Salz einer dritten gebildeten Sulfoisonaphtoesäure waren, die indessen nur in ausserordentlich geringer Menge entstanden war.

Jene isolirten, bei Weitem überwiegend entstandenen, nadelförmigen Krystalle waren bereits von Battershall [1]) untersucht und mit saurem sulfoisonaphtoesaurem Barium bezeichnet worden. Dieselben bilden den Ausgangspunkt der freien Säure, des neutralen Barium und Kaliumsalzes und der Oxynaphtoesäure.

α-Sulfoisonaphtoesäure $C_{10}H_6 \begin{cases} CO\,OH \\ SO_2OH \end{cases}$

Dieselbe wurde aus obigem Salze durch

1) Ann. der Chem. 168, S. 124.

scharfes Ausfällen des Bariums mittelst Schwefelsäure erhalten. Sie ist sehr leichtlöslich in Wasser und schmilzt unter geringer Zersetzung bei 229 bis 230°.

Saures α-sulfoisonaphtoesaures Barium.

$$C_{10}H_6\begin{cases}COOH\\SO_2O\end{cases}\!\!>Ba + C_{10}H_6\begin{cases}SO_2O\\COOH\end{cases}\!\!> + 6\tfrac{1}{2}\ H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt in schwach gelb gefärbten, seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Analyse.

0,2587 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 140° 0,0412 = 15,92 % $H_2O$ und gaben 0,0792 Ba $SO_4$ = 0,04656 Ba = 18,0 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 18,1 | 18,0 |
| $H_2O$ | 15,48 | 15,92 |

α-sulfoisonaphtoesaures Barium.

$$C_{10}\ H_6\begin{cases}COO\\SO_2O\end{cases}\!\!>Ba + 6\tfrac{1}{2}\ H_2O.$$

Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in langen, büschelförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln.

Battershall erhielt dasselbe in ausgebildeten

monoklinen oder triklinen Krystallen mit zwei Molekülen Krystallwasser. Ich konnte dieses Salz nicht so krystallisirt erhalten und lässt sich diese Differenz nur auf Temperaturverhältnisse zurückführen.

Analyse.

0,23 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0539 = 23,43 % $H_2O$ und bildeten 0,1067 Ba $SO_4$ = 0,06273 Ba = 27,27 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 27,1 | 27,27 |
| $H_2O$ | 23,21 | 23,43. |

α-sulfoisonaphtoesaures Kalium.

$$C_{10}\ H_6 \begin{matrix} COOK \\ SO_2OK \end{matrix}$$

Dasselbe wurde durch genaues Ausfällen des Bariums des vorigen Salzes mit kohlensaurem Kali erhalten.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt hieraus in kleinen Nadeln, aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln.

Ein schwacher Überschuss von Alkali verhindert jegliche Krystallisation.

β-sulfoisonaphtoesaures Barium.

$$C_{10}\ H_6 \begin{matrix} COO \\ SO_2O \end{matrix} Ba + 2\ H_2O.$$

Dasselbe ist das neutrale Salz der vorher erwähnten Prismen aus den Mutterlaugen. Es ist schwerer löslich, als das saure Salz und hat nur geringe Neigung zu krystallisiren, indem es sich in Häuten an den Gefässwänden abscheidet. Auf der Oberfläche sind strahlenförmig gruppirte Nadeln erkennbar.

Analyse.

0,1402 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 170° 0,0114 gr. = 8,1 % $H_2O$ und bildeten 0,0776 Ba $SO_4$ = 0,04562 Ba = 32,54 % Ba.

| | Gesucht | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba | 32,62 | 32,54 |
| $H_2O$ | 8,5 | 8,1 |

Das Material der β-Sulfoisonaphtoesäure reichte nur zu dieser Analyse aus und konnten weitere Untersuchungen über eine derivirende β-Oxyisonaphtoesäure leider nicht ausgeführt werden.

## V.

## Wirkung von geschmolzenem Kali auf sulfoisonaphtoesaures Kali.

Die Operation wurde ganz in derselben Weise wie vorher ausgeführt. Nachdem eine Probe sich klar in kaltem Wasser löste, wurde die Kalischmelze in Wasser aufgelöst, mittelst Salzsäure zersetzt und die abfiltrirte Oxyisonaphtoesäure durch Umkry-

stallisiren aus Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 210--211° (Battershall 212--213°) ohne Zersetzung schmolzen, rein erhalten. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten glänzenden Nadeln. Mit Eisenchlorid liefert sie einen schmutzig carminfarbenen Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird.

Eine von Schäffer [1]) dargestelltes Carbonaphtolsäure liefert mit Eisenchlorid eine „tintenartig violett-schwarze" Färbung.

Ob die Oxyisonaphtoesäure identisch oder nur isomerisch mit der β-Carbonaphtolsäure ist, liess sich leider nach diesem einzigen Kennzeichen nicht entscheiden.

## VI.

## Destillation der α-Oxyisonaphtoesäure mit Kalk.

Die Destillation wurde ganz wie vorher ausgeführt. Das resultirende Naphtol wurde aus Wasser in feinen seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 94—95° schmolzen und somit reines α-Naphtol waren.

---

1) Ann. der Chem. 152, S. 292.

Während die Carboxylgruppe in der α- Oxyisonaphtoesäure in der β-Stellung steht, ist die Hydroxylgruppe in die α-Stellung eingetreten.

## Tabelle.

| Säuren. | Schmelzp. | Stellung OH | Stellung COOH | Krystallisation aus Wasser. | Krystallisation aus Alkohol. | Niederschlag mit Eisenchlorid. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| α-Oxynaphtoesäure . | 234-237 | α | α | Nadeln | nicht | schmutz. viol. |
| β-Oxynaphtoesäure . | 245-247 | β | α | Nadeln | Drusen | rothbraun (in der Wärme). |
| γ-Oxynaphtoesäure . | 186-187 | β | α | Nadeln | nicht | chokoladenfarben. |
| α-Carbonaphtolsäure . . . | 185-186 | α | ? | Nadeln | Nadeln | nur intensiv blaue Färbung. |
| α-Oxyisonaphtoesäure . . . | 210-211 | α | β | Nadeln | Nadeln | schmutz. carminfarben. |
| β-Carbonaphtolsäure | ? | β | ? | ? | ? | tintenartig viol.-schwarz |